

**Use for make-up in particular of a cosmetic composition having a continuous hydrophilic comprising a multilayer goniochromatic pigment**

**Patent number:** FR2814677  
**Publication date:** 2002-04-05  
**Inventor:** GRIMM SABINE; SIMON JEAN CHRISTOPHE  
**Applicant:** OREAL (FR)  
**Classification:**  
- international: A61K7/48; A61K7/02  
- european: A61K7/48Z3B  
**Application number:** FR20000012602 20001003  
**Priority number(s):** FR20000012602 20001003

**Also published as:**

WO0228356 (A1)  
US2004105827 (A1)

**Report a data error here**

**Abstract of FR2814677**

The invention concerns the use for make-up of a cosmetic composition having a continuous phase comprising a goniochromatic pigment comprising an interference multilayer structure.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 814 677

②① N° d'enregistrement national :

00 12602

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : A 61 K 7/48, A 61 K 7/02

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 03.10.00.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 05.04.02 Bulletin 02/14.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : GRIMM SABINE et SIMON JEAN  
CHRISTOPHE.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ COMPOSITION COSMETIQUE A PHASE CONTINUE HYDROPHILE COMPRENANT UN PIGMENT  
GONIOCHROMATIQUE MULTICOUCHE ET SON UTILISATION EN MAQUILLAGE.

⑤⑦ L'invention concerne une nouvelle composition cos-  
métique, notamment de maquillage, à phase continue hy-  
drophile comprenant un pigment goniochromatique à  
structure multicouche interférentielle. Elle concerne égale-  
ment l'utilisation de ladite composition en maquillage.

FR 2 814 677 - A1



La présente invention concerne une nouvelle composition cosmétique, notamment de maquillage, comprenant un pigment goniochromatique à structure multicouche interféren-  
5 tielle. Elle concerne également l'utilisation de ladite composition en maquillage.

Les compositions de maquillage, tels que les poudres libres, les fonds de teint, les fards à  
joues, les fards à paupières ou les rouges à lèvres, sont constitués d'un véhicule appro-  
10 prié et de différents agents de coloration destinés à conférer une certaine couleur aux  
compositions avant et/ou après leur application sur la peau (y compris les lèvres) et/ou les  
phanères.

Pour créer des couleurs, on utilise aujourd'hui une gamme d'agents de coloration assez  
limitée, en particulier des pigments tels que des laques, des pigments minéraux ou des  
15 pigments nacrés. Les laques permettent d'obtenir des couleurs vives, mais pour la plupart  
sont instables à la lumière, à la température et au pH. Certaines présentent également  
l'inconvénient de tacher la peau de manière disgracieuse après application, par dégorge-  
ment du colorant. Les pigments minéraux, en particulier les oxydes minéraux, sont au  
contraire très stables, mais donnent des couleurs plutôt ternes et pâles. Les pigments na-  
20 crés permettent d'obtenir des couleurs variées, mais jamais intenses, à effets irisés mais  
le plus souvent assez faibles, et surtout l'effet de couleur est principalement visible selon  
un seul angle donné correspondant à la réflexion spéculaire. Par exemple le brevet WO-  
A-96/03.962 décrit une composition cosmétique sous forme d'émulsion comprenant une  
huile siliconée, un pigment dit interférentiel de type plaquette composé d'un support type  
25 mica enrobé d'une couche donnée d'oxyde de titane d'épaisseur donnée, et un pigment à  
base d'oxyde de fer. Une telle composition donne une teinte selon un angle donné, et  
n'est pas goniochromatique.

Un des objets de la présente invention est de proposer une nouvelle composition cosmé-  
30 tique qui pallie les inconvénients précités. Un autre des objets de la présente invention est  
de proposer une nouvelle composition cosmétique qui présente des effets, notamment  
esthétiques, goniochromatiques et de volume. De tels effets sont notamment visibles pour  
les fonds de teint, le mascara ou les eye liners. En ce qui concerne la peau, de tels effets  
sont dits de « morphing », c'est-à-dire de sculpture de la peau sur laquelle elle est appli-  
35 quée, par la possibilité d'alternance de zones plus sombres et de zones plus claires.

L'invention concerne donc une composition cosmétique, notamment de maquillage, à phase continue hydrophile comprenant au moins un pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle et un milieu cosmétiquement acceptable contenant une phase continue hydrophile.

5

Une telle composition présente avantageusement un effet goniochromatique, c'est-à-dire qu'elle est susceptible de produire différentes couleurs selon l'incidence de la lumière et l'angle d'observation, et ce principalement par la présence d'un pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle, dont l'effet propre goniochromatique n'est pas  
10 masqué au sein de la composition. L'invention permet ainsi d'obtenir un nouvel effet cosmétique, notamment de maquillage : les couleurs apparaissent et disparaissent selon les mouvements de la personne maquillée et la lumière qui l'éclaire. Par couleur, on entend toute couleur du spectre visible. Le maquillage semble ainsi « vivant », créant avantageusement un effet de volume.

15

La composition cosmétique peut aussi avantageusement présenter un effet soft-focus, c'est-à-dire un effet flou qui camoufle les micro-reliefs de la peau (y compris les lèvres).

20

Par pigment, on entend des particules insolubles dans le milieu que constitue la composition cosmétique, c'est-à-dire à l'état dispersé ou solide dans une des phases dudit milieu, et servant à la coloration (création ou modification de teintes de couleur) et/ou à l'opacité de ladite composition.

25

Par pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle, appelé pigment goniochromatique interférentiel selon l'invention, on entend un pigment à structure au moins bicouche, lesdites couches étant telles qu'elles permettent la création d'un effet de couleur par interférences des rayons lumineux, qui diffractent et diffusent différemment selon les couches. Ainsi de tels pigments peuvent présenter des couleurs variant selon l'angle d'observation et l'incidence de la lumière, et peuvent conférer des reflets irisés.

30

La structure multicouche peut comporter au moins deux couches, chaque couche, indépendamment ou non de la (ou les) autre(s) couche(s), étant réalisée en au moins un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux suivants :

35  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{ZnSe}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Te}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}$ ,  $\text{Va}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ag}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{MoS}_2$ , cryolithe, alliages, polymères et leurs associations.

De préférence, le pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle selon l'invention est choisi dans le groupe constitué par les pigments goniochromatiques commerciaux suivants : Infinite Colors de SHISEIDO, Sicopearl Fantastico de BASF, Colorstream de MERCK, Colorglitter de 3M, et Chromaflair de FLEX.

5

Par suite la structure multicouche peut être essentiellement minérale ou organique. Selon l'épaisseur de chacune des différentes couches, on obtient différentes couleurs.

10 Les pigments à structure multicouche interférentielle selon l'invention sont notamment ceux décrits dans les documents suivants : US-A-3 438 796, EP-A-227423, US-A-5 135 812, EP-A-170439, EP-A-341002, US-A-4 930 866, US-A- 5 641 719, EP-A-472371, EP-A-395410, EP-A-753545, EP-A-768343, EP-A-571836, EP-A-708154, EP-A-579091, US-A-5 411 586, US-A- 5 364 467, WO-A-97/39066, DE-A-4 225 031, WO 9517479 (BASF), DE-A-196 14 637, et leurs associations. Ils se présentent sous forme de paillettes, de  
15 couleur métallisée.

Par exemple, la structure multicouche interférentielle est choisie dans le groupe constitué par les structures :  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  ;  $\text{MoS}_2/\text{SiO}_2/\text{mica-oxyde}/\text{SiO}_2/\text{MoS}_2$  ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{mica-oxyde}/\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

20

En général, la structure est composée d'une alternance de couches de bas indice optique et haut indice optique.

25 Le pigment selon l'invention peut être incorporé dans une composition cosmétique, notamment de maquillage, à phase continue hydrophile en une quantité déterminable aisément par l'homme du métier sur la base de ses connaissances générales, et qui peut notamment aller de 0,01 à 50%, de préférence de 0,5 à 25%, en poids par rapport au poids total de la composition. Même à concentration élevée, ce pigment ne déstructure pratiquement pas la composition.

30

La composition de l'invention peut se présenter sous forme d'un produit à appliquer sur la peau (y compris les lèvres) et/ou les phanères d'êtres humains, en particulier la peau, aussi bien du corps humain que du visage, les cheveux, les cils et les sourcils. Elle contient donc un milieu cosmétiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible  
35 avec toutes les matières kératiniques telles que la peau aussi bien du corps humain que du visage, les cheveux, les cils et les sourcils.

- Selon l'invention, ce milieu contient une phase continue hydrophile, c'est-à-dire au moins un corps hydrophile, miscible ou soluble au moins en partie avec l'eau, qui peut être liquide, pâteux ou solide à température ambiante (25°C généralement) et à pression atmosphérique (760 mm Hg soit  $1,013 \cdot 10^5$  Pa). En particulier, ce milieu peut comprendre
- 5 ou se présenter notamment sous forme de suspension, dispersion ou solution dans l'eau ou un milieu hydroalcoolique, éventuellement épaissi, voire gélifié ; émulsion huile-dans-eau (H/E), ou multiple (E/H/E), sous forme de crème, de pâte ou même de solide ; gel aqueux ou hydroalcoolique ou mousse hydrophile ; gel émulsionné ; dispersion de vésicules notamment de lipides ioniques ou non ; lotion biphasé ou multiphasé ; spray.
- 10 L'homme du métier pourra choisir la forme galénique appropriée, ainsi que sa méthode de préparation, sur la base de ses connaissances générales, en tenant compte d'une part de la nature des constituants utilisés, notamment de leur solubilité dans le support, et d'autre part de l'application envisagée pour la composition.
- 15 La composition comprend donc ledit milieu cosmétiquement acceptable qui comprend une phase continue hydrophile qui peut contenir de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique hydrophile tel que par exemple un alcool notamment choisi dans le groupe constitué par les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à
- 20 5 atomes de carbone, comme l'éthanol ou le propanol, les polyols comme la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le panthénol, le pentylène glycol, les polyéthylène glycols, et leurs mélanges. Cette phase continue peut représenter de 0,5 à 99,99% en poids par rapport au poids total de la composition. Elle peut, en outre, contenir au moins un éther en  $C_2$  et au moins un aldéhyde en  $C_2$ - $C_4$  hydrophiles.
- 25 Lorsque le milieu selon l'invention se présente sous la forme d'une émulsion, la composition selon l'invention peut éventuellement comprendre, en outre, un tensioactif, de préférence en une quantité de 0 à 30%, de préférence de 0,01 à 30%, en poids par rapport au poids total de la composition.
- 30 Selon l'application envisagée, la composition peut comprendre, en outre, au moins un polymère filmogène, par exemple choisi dans le groupe constitué par les polyuréthannes, les polyacryliques, les hybrides polyuréthannes et polyacryliques, les polyesters, la nitrocellulose, les résines hydrocarbonées et/ou siliconées et leurs mélanges. Ceci est notamment le cas lorsqu'on souhaite préparer une composition de type mascara, eye-liner
- 35 ou composition capillaire de type laque. Le polymère peut être dissous ou dispersé dans le milieu cosmétiquement acceptable et éventuellement associé à au moins un agent de coalescence et/ou au moins un plastifiant.

La composition selon l'invention peut également comprendre une phase grasse, qui contient notamment au moins un corps gras liquide à température ambiante et à pression atmosphérique et/ou au moins un corps gras solide à température ambiante et à pression atmosphérique.

- Le corps gras liquide à température ambiante et à pression atmosphérique, appelé souvent huile, utilisable dans l'invention, est par exemple choisi dans le groupe constitué par :
- les huiles hydrocarbonées d'origine animale telles que le perhydrosqualène ; les huiles hydrocarbonées végétales telles que les triglycérides liquides d'acides gras de 4 à 10 atomes de carbone comme les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, ou encore les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, l'huile de beurre de karité ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés, d'origine minérale ou synthétique tels que les huiles de paraffine et leurs dérivés, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le Parléam ; l'isododécane ; les esters et les éthers de synthèse notamment d'acides gras comme par exemple l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, l'isononanoate d'isononyle ; les esters hydroxylés comme l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle ; des heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; des esters de polyol comme le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol, et les esters du pentaérythritol ; des alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone comme l'octyldodécanol, le 2-butyloctanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées comme les polyméthylsiloxanes (PDMS) volatiles ou non, linéaires ou cycliques, liquides ou pâteux à température ambiante et à pression atmosphérique comme les cyclométhicones, les diméthicones, comportant éventuellement un groupement phényle, comme les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyl-diméthyl-trisiloxanes, les diphenyl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.
- Ces huiles peuvent représenter de 0 à 90 %, de préférence de 0,01 à 85 %, en poids par rapport au poids total de la phase grasse.

La phase grasse éventuelle de la composition de l'invention peut comprendre, avantageusement une phase grasse solide ou pâteuse, à température ambiante et à pression atmosphérique, contenant au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges. Les cires peuvent être hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées et être d'origine végétale, minérale, animale et/ou synthétique. En particulier, les cires présentent une température de fusion supérieure à environ 25 °C, de préférence supérieure à environ 45 °C, et les corps gras pâteux une température de fusion d'environ 25°C à environ 45°C.

La cire utilisable dans la composition de l'invention est par exemple choisie dans le groupe constitué par la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la cire de Jojoba (hydrogénée ou non), la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine ou l'ozokérite ; les cires synthétiques comme les cires de polyéthylène ou de Fischer Tropsch, les cires de silicones comme les alkyl ou alkoxy-diméticone ayant de 16 à 45 atomes de carbone ; leurs mélanges.

La gomme utilisable selon l'invention est généralement choisie dans le groupe constitué par les PDMS à haut poids moléculaire, les gommes de cellulose, les polysaccharides et leurs mélanges, et le corps pâteux utilisable selon l'invention est généralement choisie dans le groupe constitué par les composés hydrocarbonés comme les lanolines et leurs dérivés, les PDMS, et leurs mélanges.

La nature et la quantité des corps solides sont fonction des propriétés mécaniques et des textures recherchées. A titre indicatif, la composition peut contenir de 0 à 50 %, de préférence de 0,01 à 40 %, de façon encore plus préférée de 0,1 à 30 %, en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.

L'invention concerne aussi un procédé de préparation d'une composition cosmétique selon l'invention, comprenant une phase grasse, une phase hydrophile et un pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle, ledit procédé de fabrication comprenant :

1. La préparation de la phase hydrophile, généralement aqueuse, et le chauffage de ladite phase jusqu'à la température de mise en ébullition de ladite phase,
2. La préparation de la phase grasse, et la dispersion du pigment goniochromatique interférentiel dans ladite phase, rendue liquide si besoin par chauffage,



3. La réalisation de l'émulsion par mise en présence de la phase grasse ainsi fabriquée à l'étape 2 et la phase hydrophile ainsi fabriquée à l'étape 1, par exemple par un moyen de turbine adéquat telle que la microdisperseuse Mortiz,
4. Et le maintien de l'agitation jusqu'au retour à température ambiante, par exemple par  
5 l'utilisation de turbine puis de pales.

En particulier, le procédé de fabrication permet de réaliser une composition selon l'invention lorsque le pigment goniochromatique interférentiel est incompatible avec la phase continue hydrophile. Ainsi le procédé de fabrication selon l'invention est particuliè-  
10 rement utile lorsque le pigment goniochromatique interférentiel comprend au moins une couche comprenant de l'aluminium, par exemple une couche à base d'aluminium, c'est-à-dire une couche constituée essentiellement de Al.

La composition de l'invention peut, en outre, comprendre une phase particulière addition-  
15 nelle pouvant être présente à raison de 0 à 30 %, de préférence de 0,01 à 25 %, de façon encore plus préférée de 0,05 à 20%, en poids par rapport au poids total de la composition, et qui peut comprendre au moins un pigment autre que le pigment goniochromatique interférentiel selon l'invention et/ou au moins une nacre et/ou au moins une charge, utilisés de façon usuelle dans les compositions cosmétiques.

20 De façons avantageuse, une telle addition de phase particulière peut permettre de mieux maîtriser le trajet couleur à travers la composition comprenant le pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle, de façon à éviter certaines teintes qui peuvent apparaître à certains utilisateurs comme inesthétiques (tel que le vert par exemple pour  
25 des utilisateurs de fond de teint dans des conditions classiques), ou de façon à augmenter la gamme des teintes proposées aux utilisateurs à partir d'un même pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle. Avantageusement, une telle addition de phase particulière permet de diminuer le coût de fabrication de la composition cosmétique selon l'invention, car à l'heure actuelle le coût des pigments goniochromatiques est élevé.

30 Par pigments autres que le pigment goniochromatique interférentiel selon l'invention, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans la phase hydrophile liquide, destinées à colorer et/ou opacifier la composition. Le plus souvent de tels pigments sont monocolores. Par charges, il faut comprendre des  
35 particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires. Par nacres, il faut comprendre des particules irisées, notamment produites par cer-

tains mollusques dans leur coquille ou bien synthétisées. Ces charges et nacres servent notamment à modifier la texture de la composition.

Les pigments autres que le pigment goniochromatique interférentiel selon l'invention peuvent être présents dans la composition à raison de 0 à 5 %, de préférence de 0,01 à 5%, en poids par rapport au poids total de la composition. Au-delà de 5 % en poids, leur présence peut masquer l'effet du pigment goniochromatique interférentiel selon l'invention, ce qui n'est pas acceptable. Ledit pigment est choisi dans le groupe constitué par les exemples cités ci-après. Comme pigments minéraux utilisables selon l'invention, on peut citer les oxydes de titane, de zirconium ou de cérium ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, le bleu ferrique, et leurs mélanges. Parmi les pigments organiques utilisables selon l'invention, on peut citer le noir de carbone, et les laques de baryum, strontium, zirconium, calcium, aluminium, les dicéto pyrrolopyrrole (DPP) décrits dans les documents EP-A-542669, EP-A-787730, EP-A-787731 et WO 96/08537, et leurs mélanges.

Les nacres peuvent être présentes dans la composition à raison de 0 à 20 %, de préférence de 0,01 à 15%, en poids par rapport au poids total de la composition. Par exemple, la nacre utilisable dans l'invention est choisie dans le groupe constitué par le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel, d'oxychlorure de bismuth tel que le mica titane coloré, et leurs mélanges.

Les charges peuvent être présentes à raison de 0 à 30 %, de préférence de 0,5 à 15%, en poids par rapport au poids total de la composition. Par exemple, la charge utilisable selon la présente invention peut être choisie dans le groupe constitué par le talc, le stéarate de zinc, le mica, le kaolin, les poudres de Nylon (Orgasol notamment) et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères de copolymères telles que l'Expancel (Nobel Industrie), le Polytrap (Dow Corning), les microsphères de polyméthylmétacrylate, les microbilles de résine de silicone (Tospearl de Toshiba, par exemple), et leurs mélanges.

La composition selon l'invention peut, de plus, comprendre au moins un des ingrédients classiquement utilisés dans les domaines concernés et plus spécialement dans les domaines cosmétique et dermatologique. Ces ingrédients sont en particulier choisis parmi les conservateurs, les épaississants de phase aqueuse (biopolymères polysaccharidiques, polymères synthétiques) ou grasse, les parfums, les actifs hydrophiles (hydratants, par exemple choisis dans le groupe constitué par l'eau ou les alcools polyhydriques ayant de 2 à 8 atomes de carbone et de 2 à 6 fonctions hydroxy, par exemple choisis parmi

l'éthylène glycol, la glycérine, le propanediol-1,2, la diglycérine, l'érythritol, l'arabitol, l'adonitol, le sorbitol, le dulcitol et le D-panthénol) ou lipophiles (par exemple choisi dans le groupe constitué par la lanoline et les filtres UV A ou B), les antioxydants, les colorants, les huiles essentielles, les extraits végétaux, les vitamines et leurs dérivés (telles que les vitamines A, B, C et E), les sphingolipides (céramides), les polymères liposolubles notamment hydrocarbonés (tels que le polybutène, les polyalkylènes, les polyacrylates et les polymères siliconés compatibles avec les corps gras), et leurs mélanges. Les quantités de ces différents ingrédients sont celles classiquement utilisées dans les domaines concernés et par exemple de 0 à 20 %, de préférence de 0,01 à 15 %, en poids par rapport au poids total de la composition. La nature de ces ingrédients et leur proportion doit être compatibles avec l'obtention de compositions goniochromatiques selon l'invention.

Cette composition peut avoir l'aspect d'une crème, pommade, lotion fluide, de pâte souple de viscosité dynamique à 25°C de l'ordre de 1 à 40 Pa.s, onguent, solide coulé ou moulé et notamment en stick ou en coupelle.

La composition selon l'invention peut être avantageusement utilisée pour le maquillage de la peau (y compris les lèvres) et/ou des phanères, c'est-à-dire ici de la peau, y compris les lèvres, du visage et du corps humain, des cheveux, des cils ou des sourcils, selon la nature des constituants utilisés. En particulier, cette composition peut être une laque à lèvres, un brillant à lèvres (« gloss » en terminologie anglo-saxonne) utilisable tel quel ou pour appliquer sur un film de rouge à lèvres notamment pour en augmenter son effet de volume (« pulping » en terminologie anglo-saxonne). Elle peut aussi constituer un fond de teint fluide ou solide, un produit anti-cernes ou contours des yeux, un eye liner, un mascara, une ombre à paupières. De façon plus spécifique, l'invention a pour objet un produit à lèvres, un fond de teint ou un mascara.

L'invention a encore pour objet une utilisation cosmétique de la composition ci-dessus pour soigner et/ou maquiller et/ou protéger la peau (y compris les lèvres) et/ou les phanères d'êtres humains, c'est-à-dire ici la peau, y compris les lèvres, du visage et du corps humain, les cheveux, les cils ou les sourcils, ainsi qu'une utilisation de cette composition pour la préparation d'un onguent destiné à traiter et/ou protéger la peau (y compris les lèvres) et/ou les phanères, c'est-à-dire ici la peau, y compris les lèvres, du visage et du corps humain, les cheveux, les cils ou les sourcils. L'invention a aussi pour objet un procédé de traitement cosmétique de la peau, des cheveux, des cils et des sourcils, consistant à appliquer sur la peau (y compris les lèvres) et/ou les phanères, c'est-à-dire ici la

peau, y compris les lèvres, du visage et du corps humain, les cheveux, les cils ou les sourcils, la composition selon l'invention.

- En dehors du procédé de fabrication spécifique décrit ci-avant, plus particulièrement utilisable pour les compositions contenant au moins un pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle comprenant au moins une couche à base d'aluminium, la composition de l'invention peut être obtenue selon les procédés de préparation classiquement utilisés en cosmétique ou en dermatologie.
- 5 L'invention a encore pour objet l'utilisation, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition dermatologique, colorée, d'un pigment goniochromatique interférentiel compris dans la composition selon l'invention, afin de donner un effet de volume.
- 10 L'invention a encore pour objet un procédé de maquillage de la peau (y compris les lèvres) et/ou les phanères, c'est-à-dire ici la peau, y compris les lèvres, du visage et du corps humain, les cheveux, les cils ou les sourcils, consistant à appliquer sur la peau, les cheveux, les cils ou les sourcils, la composition selon l'invention.
- 15 Les exemples de compositions ci-après sont donnés à titre illustratif de l'invention et sans caractère limitatif.

#### Exemple 1 : fond de teint de type H/E

- 25 Une émulsion de type huile-dans-eau a été préparée de façon bien connue de l'homme du métier, selon la composition suivante :

30	- Huile d'amandes d'abricot	9 g
	- Cyclohexadiméthylsiloxane	9 g
35	- Agent épaississant	3 g
	- Acide stéarique	2 g
	- Triéthanolamine	1 g
	- Monodistéarate de glycéryle/acide stéarique/glycérine	2,9 g
	- Glycérol	5 g
	- Gomme de xanthane	0,3 g
	- Pyrolidone carboxylate de sodium	1,5 g

- Pigment goniochromatique interférentiel :  
Sicopearl Fantastico Or de BASF 10 g
- Conservateurs qs
- Eau qsp 100 g

5

On obtient un fond de teint dont la couleur est le jaune / vert, et qui présente un effet de volume une fois appliqué sur la peau par exemple du visage.

- De la même façon, en remplaçant le pigment goniochromatique interférentiel Sicopearl Fantastico Or par un pigment goniochromatique interférentiel Sicopearl Fantastico Rose de BASF, préparé, lui, selon le procédé de fabrication selon l'invention, on obtient un fond de teint dont la couleur est le rose / rose brun, et qui présente un effet de volume une fois appliqué sur la peau par exemple du visage.

10

- De la même façon, en remplaçant le pigment goniochromatique interférentiel Sicopearl Fantastico Or ou Rose par un pigment goniochromatique interférentiel Sicopearl Fantastico Ruby de BASF, préparé selon le procédé de fabrication selon l'invention, on obtient un fond de teint dont la couleur est le rouge / orange, et qui présente un effet de volume une fois appliqué sur la peau par exemple du visage.

20

### Exemple 2 : mascara

On a préparé un mascara ayant la composition suivante (en % en poids) :

- Acide stéarique 6,00
- Glycéryl stéarate 3,70
- 25 - Cire d'abeille 5,50
- Cire de carnauba 1,90
- Paraffine 7,50
- Rosine 1,80
- Ethylparaben 0,04
- 30 - Propylparaben 0,03
- Pigment goniochromatique interférentiel :  
- Sicopearl Fantastico Ruby de BASF 5,00
- Méthylparaben 0,23
- Triéthanolamine 3,00
- 35 - Hydroxyéthylcellulose 0,20
- Ethoxydiglycol 0,02
- Eau qsp 100

Lorsque l'on applique la composition selon l'invention directement sur les cils noirs, on obtient un maquillage vert très intense qui devient bleu selon l'angle d'observation.

### 5 Exemple 3 : eye liner

On a préparé un eye-liner ayant la composition suivante :

	- Alcool polyvinylique (Rhodoviol 4/125 de RHODIA CHIMIE)	0,4 g
10	- Hydroxy propyl cellulose ( Klucel H de la société HERCULES)	0,015 g
	- Copolymère vinylpyrrolidone/acétate de vinyle (70/30) dans l'éthanol à 50 % ( Luviskol VA73E de BASF)	0,9 g
15	- Poly(para-hydroxystyrène) ("PHS-N de la société CLARIANT)	2,5 g
	- Copolymère acrylate d'éthyle/méthacrylate de méthyle (8/2) en dispersion aqueuse (Daitosol 5000 AD de DAITO)	2,5 g
	- Propylène glycol	14,4 g
20	- Ethanol	5,2 g
	- Alcool oléylique oxyéthyléné (20 OE)	4 g
	- Silicate de magnésium et d'aluminium hydraté	2 g
	- Pigment goniochromatique interférentiel : Sicopearl Fantastico Ruby de BASF	5 g
25	- Pigments noirs	15 g
	- Conservateurs	qs
	- Eau	qsp 100 g

30 On obtient un eye-liner de couleur noire avec des reflets jaunes à verts suivant l'angle de la lumière et présentant un effet de volume.

### Exemple 4 : laque à lèvres

35 On prépare un rouge à lèvres fluide selon la demande de brevet européen EP-A1-0.935.960 ayant la composition suivante :

	- Pigment goniochromatique interférentiel : Sicopearl Fantastico Or de BASF	4 g
	- 1,2-pentanediol	3 g
	- Alcool éthylique	5 g
40	- p-hydroxybenzoate de méthyle sodé	0,4 g

- Dispersion aqueuse de polyuréthane à 49% de matière solide, "SANUCURE 2255" par  
vendue sous la dénomination la Société SANCOR  
qs 100 g

5 On obtient une laque à lèvres dont la couleur est jaune à verte en fonction de l'angle de la  
lumière, et qui présente un effet de volume une fois appliquée sur les lèvres.

10 De la même façon, en remplaçant le pigment goniochromatique interférentiel Sicoparl  
Fantastico Rose par un pigment goniochromatique interférentiel Sicoparl Fantastico Ru-  
by de BASF, on obtient une laque à lèvres dont la couleur est rose à rose brun en fonction  
de l'angle de la lumière, et qui présente un effet de volume une fois appliquée sur les lè-  
vres.

## REVENDECATIONS

1. Composition cosmétique à phase continue hydrophile comprenant au moins un pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle et un milieu cosmétiquement acceptable contenant une phase continue hydrophile.
2. Composition de maquillage selon la revendication 1.
3. Composition cosmétique selon l'une des revendications 1 ou 2 telle que la structure multicouche comporte au moins deux couches, chaque couche étant réalisée en au moins un matériau choisi dans le groupe constitué par les matériaux suivants :  $MgF_2$ ,  $CeF_3$ ,  $ZnS$ ,  $ZnSe$ ,  $Si$ ,  $SiO_2$ ,  $Ge$ ,  $Te$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Pt$ ,  $Va$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $S_2O_3$ ,  $SiO$ ,  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Ta_2O_5$ ,  $TiO_2$ ,  $Ag$ ,  $Al$ ,  $Au$ ,  $Cu$ ,  $Rb$ ,  $Ti$ ,  $Ta$ ,  $W$ ,  $Zn$ ,  $MoS_2$ , cryolithe, alliages, polymères et leurs associations.
4. Composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 3 telle que le pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle selon l'invention est choisi dans le groupe constitué par les pigments goniochromatiques commerciaux suivants : Infinite Colors de SHISEIDO, Sicoparl Fantastico de BASF, Colorstream de MERCK, Colorglitter de 3M, et Chromaflair de FLEX.
5. Composition cosmétique selon l'une des revendications 1 à 4 telle que la structure multicouche interférentielle est choisie dans le groupe constitué par les structures :  $Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3/SiO_2/Fe_2O_3$  ;  $MoS_2/SiO_2/mica-oxyde/SiO_2/MoS_2$  ;  $Fe_2O_3/SiO_2/mica-oxyde/SiO_2/Fe_2O_3$ .
6. Composition selon l'une des revendications 1 à 5 telle que ledit pigment est incorporé dans ladite composition en une quantité de 0,01 à 50%, de préférence de 0,5 à 25%, en poids par rapport au poids total de ladite composition.
7. Composition selon l'une des revendications 1 à 6 se présentant sous la forme d'un produit à appliquer sur la peau, y compris les lèvres, aussi bien du corps humain que du visage, les cheveux, les cils et les sourcils.
8. Composition selon l'une des revendications 1 à 7 telle que ledit milieu comprend au moins un corps hydrophile, miscible ou soluble au moins en partie avec l'eau, qui peut être liquide, pâteux ou solide à température ambiante et à pression atmosphérique.



9. Composition selon la revendication 8 telle que ledit milieu contient de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique hydrophile et représente de 0,5 à 99,99% du poids total de ladite composition.

5

10. Composition selon la revendication 9 telle que ledit solvant organique hydrophile est choisi dans le groupe constitué par les monoalcools inférieurs linéaires ou ramifiés ayant de 2 à 5 atomes de carbone et les polyols.

- 10 11. Composition selon l'une des revendications 9 ou 10 telle que ledit solvant organique est choisi dans le groupe constitué par l'éthanol, le propanol, la glycérine, la diglycérine, le propylène glycol, le sorbitol, le panthénol, le pentylène glycol, les polyéthylène glycols, et leurs mélanges.

- 15 12. Composition selon l'une des revendications 9 à 11 telle que ladite phase continue contient en outre au moins un éther en C<sub>2</sub> et au moins un aldéhyde en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> hydrophiles.

- 20 13. Composition selon l'une des revendications 1 à 12 telle que ledit milieu comprend ou se présente sous forme de suspension, dispersion ou solution dans l'eau ou un milieu hydroalcoolique ; émulsion huile-dans-eau (H/E), ou multiple (E/H/E) ; gel aqueux ou hydroalcoolique ou mousse hydrophile ; gel émulsionné ; dispersion de vésicules ; lotion biphasé ou multiphasé ; spray.

- 25 14. Composition selon la revendication 13 telle que ledit milieu comprend ou se présente sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau (H/E) ou multiple (E/H/E), et que ladite composition comprend en outre de 0 à 30 %, de préférence de 0,01 à 30%, en poids de tensio-actif par rapport au poids total de ladite composition.

- 30 15. Composition selon l'une des revendication 1 à 14 telle que ladite composition comprend en outre au moins un polymère filmogène.

16. Composition selon l'une des revendications 1 à 15 telle que ladite composition comprend également une phase grasse.

35

17. Composition selon la revendication 16 telle que ladite phase grasse contient au moins un corps gras liquide à température ambiante et à pression atmosphérique et/ou au

moins un corps gras solide à température ambiante et à pression atmosphérique.

18. Composition selon la revendication 17 telle que ledit corps gras liquide à température ambiante et à pression atmosphérique est choisi dans le groupe constitué par les huiles hydrocarbonées d'origine animale; les huiles hydrocarbonées végétales ; les hydrocarbures linéaires ou ramifiés ; les huiles de paraffine et leurs dérivés ; les esters et les éthers de synthèse ; les esters de polyol ; les alcools gras ayant de 12 à 26 atomes de carbone ; les heptanoates, octanoates, décanoates d'alcools gras ; les huiles fluorées partiellement hydrocarbonées et/ou siliconées ; les huiles siliconées les polyméthylsiloxanes (PDMS) ; leurs mélanges.
19. Composition selon l'une des revendications 17 ou 18 telle que ledit corps gras liquide à température ambiante et à pression atmosphérique est choisi dans le groupe constitué par le perhydrosqualène, les triglycérides des acides heptanoïque ou octanoïque, les huiles de tournesol, de maïs, de soja, de pépins de raisin, de sésame, d'abricot, de macadamia, de ricin, d'avocat, les triglycérides des acides caprylique/caprique, l'huile de jojoba, de beurre de karité, la vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné, l'isododécane, l'huile de Purcellin, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-hexyle, le stéarate d'octyl-2-dodécyle, l'érucate d'octyl-2-dodécyle, l'isostéarate d'isostéaryle, l'isononanoate d'isononyle, l'isostéaryl lactate, l'octylhydroxystéarate, l'hydroxystéarate d'octyldodécyle, le diisostéarylmalate, le citrate de triisocétyle, le dioctanoate de propylène glycol, le diheptanoate de néopentylglycol, le diisononanoate de diéthylèneglycol, les esters du pentaérythritol, l'octyldodécanol, le 2-butyl-octanol, le 2-hexyldécanol, le 2-undécylpentadécanol, l'alcool oléique ; les cyclo-méthicones, les diméthicones, les phényl triméthicones, les phényltriméthylsiloxydiphényl siloxanes, les diphénylméthyldiméthyl-trisiloxanes, les diphényl diméthicones, les phényl diméthicones, les polyméthylphényl siloxanes ; leurs mélanges.
20. Composition selon l'une des revendications 17 à 19 tel que ledit corps gras liquide à température ambiante et à pression atmosphérique représente de 0 à 90%, de préférence de 0,01 à 85%, en poids par rapport au poids total de la phase grasse.
21. Composition selon l'une des revendications 17 à 20 telle que ledit corps gras solide à température ambiante et à pression atmosphérique est choisi dans le groupe constitué par les cires, les corps gras pâteux, les gommes et leurs mélanges.

22. Composition selon la revendication 21 telle que ladite phase grasse contient de 0 à 50 %, de préférence de 0,01 à 40 %, de façon encore plus préférée de 0,1 à 30 %, en poids par rapport au poids total de la composition, d'au moins un composé choisi dans le groupe constitué par les cires, les corps gras pâteux, les gommes.
- 5
23. Composition selon la revendication 22 telle que ledit composé est choisi dans le groupe constitué par la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, la cire de Candellila, la paraffine, les cires microcristallines, la cérésine, l'ozokérite, les cires synthétiques, les cires de silicones, les PDMS à haut poids moléculaire, les gommes de cellulose et les polysaccharides.
- 10
24. Procédé de fabrication d'une composition cosmétique selon l'une des revendications 17 à 27 comprenant une phase grasse, une phase hydrophile et un pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle, ledit procédé de fabrication comprenant :
- 15
1. La préparation de la phase hydrophile et le chauffage de ladite phase jusqu'à la température de mise en ébullition de ladite phase,
  2. La préparation de la phase grasse, et la dispersion du pigment goniochromatique interférentiel dans ladite phase, rendue liquide si besoin par chauffage,
  - 20 3. La réalisation de l'émulsion par mise en présence de la phase grasse ainsi fabriquée à l'étape 2 et la phase hydrophile ainsi fabriquée à l'étape 1,
  - Et 4. Le maintien de l'agitation jusqu'au retour à température ambiante
25. Procédé selon la revendication 24 tel que le pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle de la composition cosmétique comprend au moins une couche comprenant de l'aluminium.
- 25
26. Composition fabriquée selon l'une des revendications 24 ou 25 ou selon l'une des revendications 1 à 23 telle que la composition comprend en outre une phase particulière additionnelle à raison de 0 à 30%, de préférence de 0,01 à 25%, de façon encore plus préférée de 0,05 à 20%, en poids par rapport au poids total de ladite composition.
- 30
27. Composition selon la revendication 26 telle que ladite phase particulière comprend au moins un pigment autre que le pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle et/ou au moins une nacre et/ou au moins une charge.
- 35

28. Composition selon la revendication 27 telle qu'elle comprend 0 à 5%, de préférence de 0,01 à 5%, de pigment autre que le pigment goniochromatique à structure multicouche interférentielle, en poids par rapport au poids total de la composition.
- 5 29. Composition selon l'une des revendications 27 ou 28 telle que ledit pigment est choisi dans le groupe constitué par les oxydes de titane, de zirconium, de cérium ainsi que les oxydes de zinc et de chrome, le bleu ferrique, le noir de carbone, les laques de baryum, strontium, zirconium, calcium, aluminium, les dicéto pyrrolopyrrole (DPP) et leurs mélanges.
- 10 30. Composition selon l'une des revendications 26 à 29 telle qu'elle comprend de 0 à 20%, de préférence de 0,01 à 15%, de nacre en poids par rapport au poids total de la composition.
- 15 31. Composition selon la revendication 30 telle que la nacre est choisie dans le groupe constitué par le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel, d'oxychlorure de bismuth, et leurs mélanges.
- 20 32. Composition selon l'une des revendications 26 à 31 telle qu'elle comprend de 0 à 30%, de préférence de 0,5 à 15%, de charge en poids par rapport au poids total de la composition.
- 25 33. Composition selon la revendication 32 telle que la charge est choisie dans le groupe constitué par le talc, le stéarate de zinc, le mica, le kaolin, les poudres de Nylon et de polyéthylène, le Téflon, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères de copolymères, le Polytrap et les microbilles de résine de silicone.
- 30 34. Composition fabriquée selon l'une des revendications 24 ou 25 ou selon l'une des revendications 1 à 23 et 26 à 33 telle qu'elle comprend en outre au moins de 0 à 20 %, de préférence de 0,01 à 15 %, en poids par rapport au poids total de la composition d'au moins un ingrédient supplémentaire.
- 35 35. Composition selon la revendication 34 telle que l'ingrédient supplémentaire est choisi dans le groupe constitué par les conservateurs, les épaississants de phase aqueuse ou de phase grasse, les parfums, les actifs hydrophiles ou lipophiles, les antioxydants, les colorants, les huiles essentielles, les extraits végétaux, les vitamines et leurs dérivés, les sphingolipides, les polymères liposolubles et leurs mélanges.

36. Composition selon l'une des revendications 34 ou 35 telle l'ingrédient supplémentaire est choisi dans le groupe constitué par l'éthylène glycol, la glycérine, le propanediol-1,2, la diglycérine, l'érythritol, l'arabitol, l'adonitol, le sorbitol, le dulcitol, le D-panthénol, la lanoline, les filtres UV A ou B, les vitamines A, B, C et E et leurs dérivés, le polybutène, les polyalkylènes, les polyacrylates et les polymères siliconés compatibles avec les corps gras.
37. Composition fabriquée selon l'une des revendications 24 ou 25 ou selon l'une des revendications 1 à 23 et 26 à 36 choisie dans le groupe constitué par les laques à lèvres, les brillants à lèvres, les fonds de teint fluides ou solides, les produits anti-cernes ou de contour des yeux, les eye liners, les mascaras et les ombres à paupières.
38. Utilisation d'une composition fabriquée selon l'une des revendications 24 ou 25 ou selon l'une des revendications 1 à 23 et 26 à 37 pour le maquillage de la peau, y compris les lèvres, du visage et du corps humain, des cheveux, des cils ou des sourcils.
39. Utilisation cosmétique d'une composition fabriquée selon l'une des revendications 24 ou 25 ou selon l'une des revendications 1 à 23 et 26 à 37 pour soigner et/ou maquiller et/ou protéger la peau, y compris les lèvres, du visage et du corps humain, les cheveux, les cils ou les sourcils.
40. Utilisation d'une composition fabriquée selon l'une des revendications 24 ou 25 ou selon l'une des revendications 1 à 23 et 26 à 37 pour la préparation d'un onguent destiné à traiter et/ou protéger la peau, y compris les lèvres, du visage et du corps humain, les cheveux, les cils ou les sourcils.
41. Procédé de traitement cosmétique de la peau, y compris les lèvres, du visage et du corps humain, des cheveux, des cils ou des sourcils consistant à appliquer sur la peau, y compris les lèvres, le visage et le corps humain, les cheveux, les cils ou les sourcils une composition fabriquée selon l'une des revendications 24 ou 25 ou selon l'une des revendications 1 à 23 et 26 à 37.
42. Utilisation, dans une composition cosmétique ou pour la fabrication d'une composition dermatologique, colorée, d'un pigment goniochromatique interférentiel compris dans

une composition fabriquée selon l'une des revendications 24 ou 25 ou selon l'une des revendications 1 à 23 et 26 à 37, afin de donner un effet de volume.

- 5 43. Procédé de maquillage de la peau, y compris les lèvres, du visage et du corps humain, les cheveux, les cils ou les sourcils, consistant à appliquer sur la peau, les cheveux, les cils et les sourcils une composition fabriquée selon l'une des revendications 24 ou 25 ou selon l'une des revendications 1 à 23 et 26 à 37.



# RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

2814677

N° d'enregistrement  
nationalFA 594003  
FR 0012602

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	FR 2 777 178 A (OREAL) 15 octobre 1999 (1999-10-15) * revendications *	1-43	A61K7/48 A61K7/02
X	EP 1 013 724 A (MERCK PATENT GMBH) 28 juin 2000 (2000-06-28) * colonne 2; revendications 1,5; exemples 4,5 *	1-4,6-43	
X	US 6 117 435 A (COHEN ISAAC D ET AL) 12 septembre 2000 (2000-09-12) * revendications; exemples *	1-4,6-43	
X	US 4 828 826 A (GRIESSMANN ANDREA ET AL) 9 mai 1989 (1989-05-09) * revendications 1,10,11 *	1-3,7-43	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7)
			A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
2 juillet 2001		Beyss, E	
CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS			
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>&amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>			